

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-107943

⑪ Int. Cl.⁴
C 07 C 7/10

識別記号 庁内整理番号
6692-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 10 (全7頁)

⑭ 発明の名称 芳香族イミドのシリル化法および生成したシリルイミド

⑮ 特 願 昭62-218106

⑯ 出 願 昭62(1987)9月2日

優先権主張 ⑰ 1986年9月2日 ⑱ 米国 (U S) ⑲ 902,813

⑳ 発 明 者 ジョナサン・デビツ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レックスフォード、フ
ド・リツチ エアウェイ・レーン、11番
㉑ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番
㉒ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

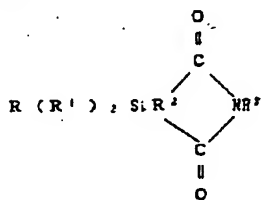
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族イミドのシリル化法および生成したシリルイミド

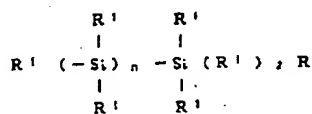
2. 特許請求の範囲

1. 次式:

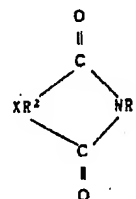


のシリル芳香族イミドの製造方法において、

(A) 次式:



のポリシランと次式:



のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の遷移金属触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを (A) の混合物から回収する

工程を含むシリル芳香族イミドの製造方法【式中の X はハロゲン、R は X、水素、C₍₁₋₈₎ アルコキシ、C₍₁₋₁₃₎ 炭化水素、および置換 C₍₁₋₁₃₎ 炭化水素から選ばれる一価の基で、R¹ は R、-O- および -S- から選ばれ、その R¹ が -O- または -S- またはそれらの混合物であるとき、

R¹ は -Si-O-Si- および -Si-Si- 連結基を形成

特開昭63-107943(2)

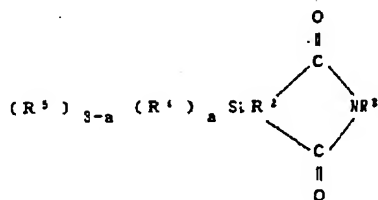
することができ、 R^2 は三価の C (8-13) 芳香族有機基で、 R^3 は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水素基から選ばれ、そして n は 1 乃至 50 の値の整数である】。

2. ジシランがジメトキシテトラメチルジシランである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 遷移金属触媒がテトラキストリフェニルフェニルホスフィンパラジウムである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

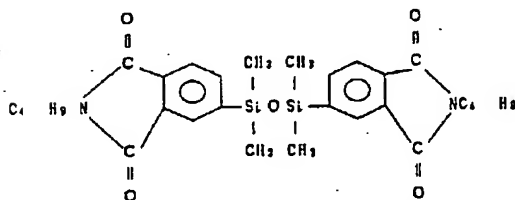
4. クロロフタルイミドが $N-n$ -ブチル-4-クロロフタルイミドである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

5. 次式：



基から選ばれ、 R^4 は一価の C (1-14) 炭化水素基または中性基で置換された一価の C (1-14) 炭化水素基、そして a は 0-2 の値の整数である】のイミドジシロキサン。

8. 次式の化合物。



9. N -メチル-4-ジメトキシメチルシリルフタルイミド。

10. N -メチル-4-トリメトキシシリルフタルイミド。

11. N -ブチル-4-クロロジメチルシリルフタルイミド。

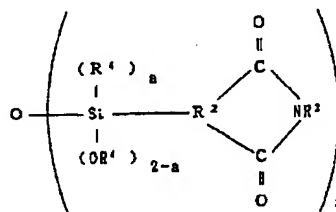
12. N -メチル-4-ジクロロメチルシリルフタルイミド。

13. N -メチル-4-ジメチルメトキシシリ

【式中の R^2 は三価の C (8-13) 芳香族有機基、 R^3 は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水素基から選ばれ、 R^4 は一価の C (1-14) 炭化水素基または中性基で置換された一価の C (1-14) 炭化水素基、 R^5 はハロゲンまたは $-OR^4$ から選ばれ一価の基、そして a は 0 乃至 2 の値の整数である】のシリル芳香族イミド。

6. 4-(ジメチルメトキシシリル) $N-n$ -ブチルフタルイミド。

7. 次式：



【式中の R^2 は三価の C (8-13) 芳香族有機基、 R^3 は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水

素ルフタルイミド。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

バリー (Barry) らの米国特許第 2, 474, 087 号に開示されているように、ハロゲン化有機化合物、たとえばアルキルハロゲン化物またはアリールハロゲン化物を、金属触媒の存在下でハロジシランと反応させてオルガノシランを製造するには、ジシランが使用されてきた。これと似た方法が、アトウェル (Atwell) らの米国特許第 3, 772, 347 号に開示され、この方法ではハロゲン化ジシランと有機塩化物、たとえばクロロベンゼンまたは塩化ブチルを用いて適当なオルガノハロシランを製造する。

活性化した芳香族基質をポリシランによって遷移金属触媒の存在下でシリル化する反応がどう進むかは、予想が難しいことがある。芳香族上の活性化基の性質によって、核のシリル化が促進されたり妨害されたりすることがわかっている。たとえば、松本らの JOMC 85, C1 (1985)

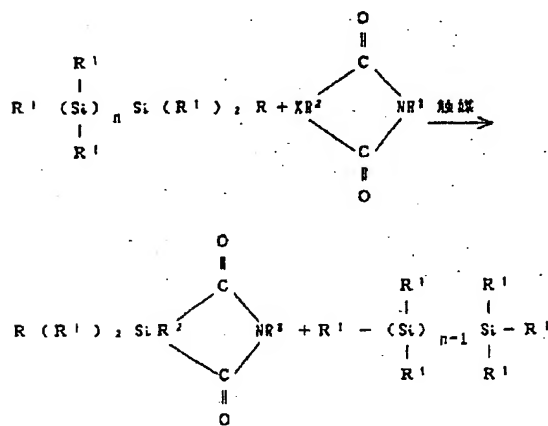
特開昭63-107943(3)

に開示されているように、ニトロクロロベンゼンをジシランでシリル化するのが容易である。しかし経験によれば、ジシランは周知の通りカルボニル基の還元剤であるので、カルボニル置換芳香族化合物をポリシランでシリル化することはほとんどの場合不可能である。たとえば、芳香族アルデヒドのアルコールへの転化が特公昭59-42391号に示されている。P-キノンの還元シリル化が松本らのケミストリーレター (Chem. Lett.) 4 (1982)、第533-534頁に示されている。ある種の官能化した芳香族ジカルボニル化合物、たとえばクロロフタル酸無水物のジシランによるシリル化も不可能である。

芳香族基質のポリシランによるシリル化が容易なことを予想できるもう一つの要因は、珪素に結合したポリシランの一価の基の性質である。場合によっては、たとえば芳香族基質は、珪素に1個以上の官能基、たとえばハロゲンまたはアルコキシが結合したポリシランより、珪素に一価の炭化水素基が結合したポリシラン、たとえばヘキサメ

チルジシランによってシリル化されやすい。珪素に結合した一価の官能基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシおよびペントキシ、またはフェノキシおよびクロロ、ならびにそれらの混合物が好ましい。

本発明は、カルボニル置換芳香族化合物、たとえばハロゲン化芳香族無水物と異なり、他の官能化した芳香族ジカルボニル化合物、たとえばハロゲン化芳香族イミド、具体的にはクロロフタルイミドは、ハロゲンやアルコキシのような官能基で置換したポリシランを含めたポリシランで容易にシリル化できるという知見に基づくものである。つまり本発明は次式に従うシリル芳香族イミドの合成を提供する。

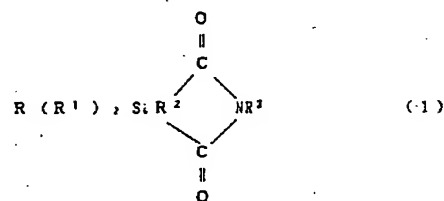


ここでXはハロゲン、RはX、水素、C₍₁₋₈₎アルコキシ、C₍₁₋₁₃₎炭化水素および置換したC₍₁₋₁₃₎炭化水素よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹は、R、-O-および-S-から選ばれ、R¹が-O-または-S-またはそれらの混合物のとき、R¹は-Si-O-Si-および-Si-Si-

連結基を形成することができ、R²は三価のC₍₈₋₁₃₎芳香族有機基で、R¹は一価のC₍₁₋₁₃₎炭化水素基および中性基で置換された一価のC₍₁₋₁₃₎炭化水素基から選ばれ、そしてnは1乃至50の値の整数である。

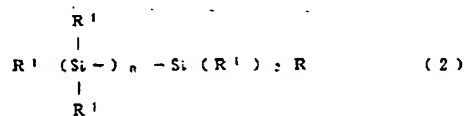
発明の開示

本発明は、次式：



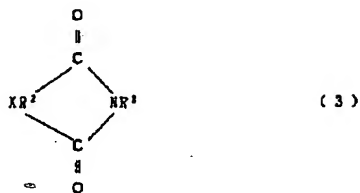
のシリル芳香族イミドの製造方法を提供し、この方法は

(A) 次式：



特開昭 63-107943(4)

のポリシランと次式：



のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の遷移金属触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを(A)の混合物から回収する

工程からなる。式中のR、R¹、R²、R³、nおよびXは上記定義の通りである。

式(1)および(2)のRおよびR¹の基には、たとえば水素；ハロゲン、たとえばクロロおよびブロモ；C₍₁₋₈₎アルコキシ、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ；C₍₁₋₈₎アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル；アリール基およびハロアリール基、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ナフチル、クロロ

フェニル；アルケニル基、たとえばビニル、アリル；ハロアルキル基、たとえばトリフルオロプロピルなどがある。

式(1)および(3)のR²の基には、たとえば



などがある。

式(1)および(3)のR³の基には、たとえばRの範囲のC₍₁₋₈₎アルキル基、およびC₍₈₋₁₃₎アリール基がある。

式(1)のハロ芳香族イミドには、たとえばN-ブチル-3-クロロフタルイミド、N-ブチル-4-クロロフタルイミド、N-フェニル-3-クロロフタルイミド、N-フェニル-4-クロロフタルイミドなどがある。

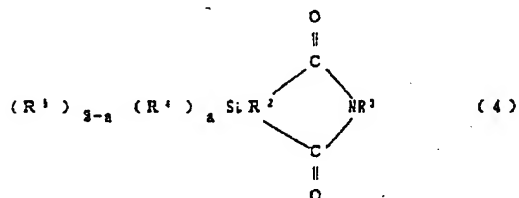
式(2)で示されるポリシランにはヘキサメチルジシラン、クロロペンタメチルジシラン、1、

2-ジクロロテトラメチルジシラン、1、1、2

された一価のC₍₁₋₁₄₎炭化水素基で、R³はハロ

2-テトラクロロジメチルジシラン、ヘキサクロロジシラン、メトキシペンタメチルジシラン、1、2-ジメトキシテトラメチルジシラン、エトキシペンタメチルジシラン、1、2-ジエトキシペンタメチルジシランなどがある。

本発明は式(1)の範囲内の特定のシリル芳香族イミドも包含する。これらのシリル芳香族イミドは次式：

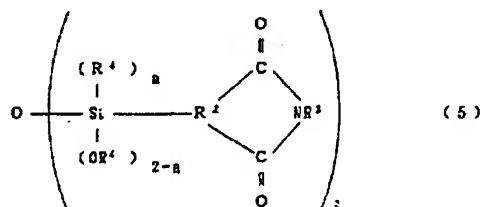


で表わされる。式中のR²およびR³は上記定義の通りであり、R⁴は一価のC₍₁₋₁₄₎炭化水素基または、シリル化の際に中性な基、たとえばニトロ、クロロ、シアノまたはそれらの混合物で置換

れ、そしてaは0乃至2の整数である。R⁴の基には、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、キシリル、トリル、ナフチルまたはそれらの混合物があり、これらの基は1個以上のハロゲン基、たとえばクロロ、フルオロ、ブロモで置換されていてもよく、たとえばトリフルオロプロピル、クロロフェニルおよびニトロフェニルである。

R⁵の基には、たとえばクロロ、ブロモ、フルオロ、メトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、フェノキシおよびそれらの混合物がある。

式(4)のシリル芳香族イミドから次式：



特開昭63-107943(5)

のイミドジシロキサンを得ることができる。ここで R^1 、 R^2 、 R^3 および a は上記定義の通りである。式(4)のシリル芳香族イミドおよび式(5)のイミドジシロキサンは耐熱性の接着促進剤として有用である。

本発明を実施するにあたって用いることのできる遷移金属触媒は、たとえばパラジウム、Pd/C、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(ベンゾニトリル)パラジウムジクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリドなどである。

有効量の遷移金属触媒とは、式(1)のハロジカルボニル化合物の重量に基づいて0.01-1.0部の遷移金属触媒を使用できることを意味する。

本発明を実施する際には、式(3)のハロ芳香族イミドと式(2)のポリシランとの反応を、上述したような有効量の遷移金属触媒の存在下で行う。反応を不活性ガス雰囲気、たとえば窒素、アルゴンまたは他の希ガス中で行うと良好な結果が

得られることを確かめた。ハロ芳香族イミドとポリシランの割合は広い範囲で変えられる。しかし、ハロ芳香族イミド1モル当り珪素2グラム原子以上とするのに十分な量のポリシランを用いるのが好ましい。

不活性有機溶剤、たとえばトルエン、アニソール、キシレン、メシチレンを使用して、ポリシランと芳香族ハロゲン化物との反応をうまく進めることができる。110℃-300℃の温度を用いることができる。所望のシリル芳香族イミドの回収は標準的回収法によって行うことができ、たとえば、無極性溶剤、具体的にはヘキサンの添加によって沈殿させてから濾過し減圧下で溶剤を除去すればよい。

本発明のシリル芳香族イミドは、RTV(室温硬化性)配合物用の接着促進剤として、また対応するシリル芳香族無水物、たとえば1,3-ビス(フタル酸無水物)ジシロキサンを標準的なアルカリ加水分解法で製造する際の間体として有用である。

当業者が本発明を実施しやすいように以下の実施例を例示する。本発明はこれらの実施例に限定されない。すべての部は重量基準である。

実施例 1

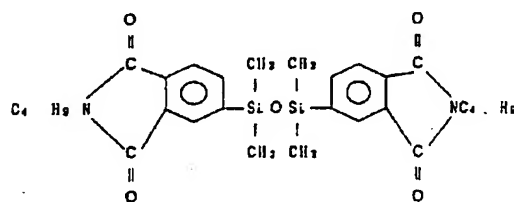
1. 26g(5.62ミリモル)のN-n-ブチル-4-クロロフタルイミドおよび2.0g(1.12ミリモル)の1,2-ジメチルキシシランを含有する20mlのトルエンの溶液を、40mg(5モル%)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムと共にアルゴン中で加熱して還流させた。還流溶液は金黃色に変わり、次に深赤色に変化した。48時間還流した後、混合物を放冷し、有機溶剤をストリッピング除去した。次に30mlの乾燥したヘキサンを加えて残留物を精製した。残留物を濾過によって除去し、次に減圧下で溶剤を除去した。収率83%で4-(ジメチルメトキシシリル)-N-n-ブチル-4-クロロフタルイミドが得られた。生成物の組成を質量スペクトル・ガスクロマトグラフィー分析によって確認した。

質量分析スペクトルの結果は下記のとおりである。

M/e 291 (50%bp, parent ion);
M/e 276 (bp, $P^+ - CH_3$);
M/e 262 (5%bp, $P^+ - C_2H_5$);
M/e 248 (40%bp, $P^+ - C_3H_7$);
M/e 234 (10%bp, $P^+ - C_4H_9$)

赤外線吸収スペクトルは、1750及び1701 cm^{-1} にイミドカルボニルによる強い吸収帯を示した。

この物質をヘキサン溶液でシリカゲルクロマトグラフィーにかけたところ、最初に形成されたメトキシシランの加水分解が生じ、次式:



特開昭63-107943(6)

で表わされる対応するビスイミドが得られた。

得られたビスイミドのNMR (CDCl₃) データを下記に示す。

- δ 7.92 (s, 2H, 芳香族H₄)、
- δ 7.88 (d, 2H, J₅₋₆ = 8 Hz, 芳香族H₆)、
- δ 7.80 (d, 2H, J₅₋₆ = 8 Hz, 芳香族H₅)、
- δ 3.68 (t, 4H, J = 11 Hz, N-CH₂-C₃H₇)、
- δ 0.6-1.2 (m, 14H, N-CH₂-C₃H₇)、
- δ 0.1 (s, 12H, Si-CH₃)

赤外線吸収スペクトルは、1761及び1705 cm⁻¹ にイミドカルボニルによる強い吸収帯を示した。

このビスイミドはシリコンRTV接着促進剤として有用である。

実施例 2

0.2gのN-メチル-4-クロロフタルイミ

- δ 7.70 (s, 2H, 芳香族H₄)、
- δ 7.67 (d, 2H, J₅₋₆ = 8 Hz, 芳香族H₆)、
- δ 7.53 (d, 2H, J₅₋₆ = 8 Hz, 芳香族H₅)、
- δ 2.91 (s, 6H, N-CH₃)、
- δ 0.28 (s, 12H, Si(CH₃)₂)、

実施例 3

98g (0.43モル)のN-メチル-4-クロロフタルイミドと93g (0.44モル)のシロ-テトラメトキシジメチルジシランを含有する反応混合物を溶剤なしで、1モル%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で145℃に加熱した。24時間後、57gのメチルトリメトキシシランが得られた。減圧蒸留によって、19gのN-メチル-4-ジメトキシメチルシリルフタルイミド(沸点160℃/0.1トル)が得られた。

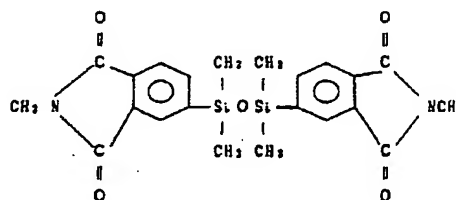
実施例 4

27g (0.11モル)のヘキサメトキシジシ

ド、0.37gの1,2-ジメトキシテトラメチルジシラン、および40mgの(PH₃P)₄Pdを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。溶液をかきまぜながら15時間加熱したところ、収率55%でN-メチル-4-(ジメチルメトキシシリル)フタルイミド(沸点148-53℃/1トル)が得られた。

実施例1と同様にして得られた化合物を1,3-ビス(N-メチル-4-フタルイミジル)テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。

生成した次式



で表わされる化合物(融点169-70℃)のNMR (CDCl₃) データを下記に示す。

ランと21g (0.11モル)のN-メチル-4-クロロフタルイミドと一緒に、窒素中で1モル%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で145℃に加熱するよう反応計画をたてる。その後の減圧蒸留によって、所望の化合物であるN-メチル-4-トリメトキシシリルフタルイミドが得られる。

実施例 5

5g (0.021モル)のN-ブチル-4-クロロフタルイミドと3.95g (0.021モル)の1,2-ジクロロテトラメチルジシランを10mlのO-キシレンに溶解した反応混合物を、5モル%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で150℃に加熱した。24時間の反応時間の後、GC(ガスクロマトグラフィー)およびGC/MS(質量分析)分析からN-ブチル-4-クロロジメチルシリル-フタルイミド(沸点155-60℃/1トル)が収率24%で得られたことがわかった。生成物は減圧蒸留によって容易に分離できる。

特開昭63-107943(7)

実施例1と同様にしてこの生成物を1, 3-ビス(N-メチル-4-フタルイミジル)テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。

実施例 6

4.1g(0.021モル)のN-メチル-4-クロロフタルイミドをN-ブチル-4-クロロフタルイミドのかわりに用いた以外は、実施例5で説明した手順を実施した。N-メチル-4-クロロジメチルシリルフタルイミド(沸点145-50℃/0.6トル)の収率は21%であった。

実施例1と同様にしてこの生成物を1, 3-ビス(N-メチル-4-フタルイミジル)テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。

実施例 7

4.1g(0.021モル)のN-メチル-4-クロロフタルイミドと4.8g(0.021モル)のsym-テトラクロロジメチルジシランをO-キシレン溶剤に溶解した反応混合物を、シリカに担持した1モル%パラジウム触媒の存在下で、24時間還流温度に加熱する。168℃/0.1

トルでの減圧蒸留によってN-メチル-4-ジクロロメチルシリルフタルイミドが得られる。生成物は白色の結晶状固形物で、融点が89-94℃、NMR(CCl₄、CH₂Cl₂標準) δ8.16(S, 1H, Arom H₃)、δ8.05(d, 1H, J=10Hz, Arom H₆)、δ7.78(d, 1H, J=10Hz, Arom H₅)、δ3.11(S, 3H, N-CH₃)、δ1.07(S, 3H, Si-CH₃)、質量分析計算値272.9779、実測値272.9776である。

上記実施例は、本発明の実施にあたって使用できる極めて多数の変数のうち一部についてのみ示しているが、本発明はこれらの実施例の前の説明に示したように、もっと広範囲の遷移金属触媒の存在下でもっと広範囲の式(3)の芳香族ハロフタルイミドおよび式(2)のジシランを使用することを包含する。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
代理人 (7630) 生 沼 隠 二

平成 3. 8. 7 発行
手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 218106 号 (特開昭 63-107943 号, 昭和 63 年 5 月 12 日 発行 公開特許公報 63-1080 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (2)

Int. Cl. ¹	識別 記号	庁内整理番号
C07C 7/10		7537-4H

特許庁長官 殿

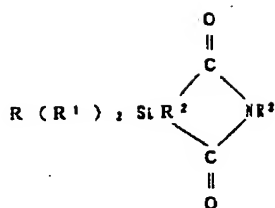
平成 年 月 日
3.3.12



1. 事件の表示
昭和62年特許願第218106号
2. 発明の名称
芳香族イミドのシリル化法および生成したシリルイミド
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
4. 代 理 人
住 所 〒107 東京都港区赤坂1丁目14番14号
第35興和ビル 4階
日本ゼネラル・エレクトリック株式会社・極東特許部内
電話 (3588) 5200-5207
氏 名 (7630) 生 沼 徳
5. 補正の対象
明細書の特許請求の範囲の欄
6. 補正の内容
別紙の通り

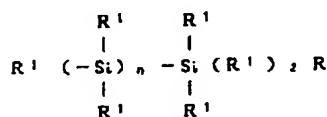
特許請求の範囲

1. 次式:

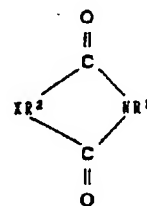


のシリル芳香族イミドの製造方法において、

(A) 次式:



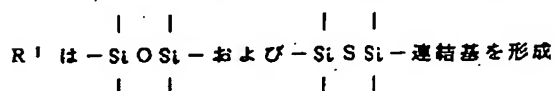
のポリシランと次式:



のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の遷移金属触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを(A)の混合物から回収する

工程を含むシリル芳香族イミドの製造方法 [式中のXはハロゲン、RはX、水素、C₍₁₋₈₎ アルコキシ、C₍₁₋₁₃₎ 炭化水素、および置換C₍₁₋₁₃₎ 炭化水素から選ばれる一価の基で、R¹ はR、-O- および-S- から選ばれ、そのR¹ が-O- または-S- またはそれらの混合物であるとき、



平成 3. 8. 7 発行

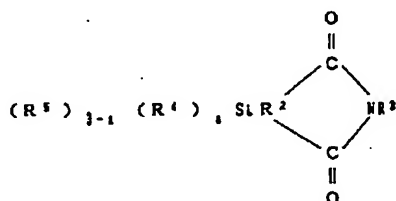
することができ、 R^2 は三価の $C(6-13)$ 芳香族有機基で、 R^3 は一価の置換および非置換 $C(1-13)$ 炭化水素基から選ばれ、そして n は 1 乃至 50 の値の整数である。

2. ジシランがジメトキシテトラメチルジシランである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 遷移金属触媒がテトラキーストリフェニル
フェニルホスフィンパラジウムである特許請求の
範囲第1項記載の方法。

4. クロロフタルイミドがN-n-ブチル-4-クロロフタルイミドである特許請求の範囲第1項記載の方法。

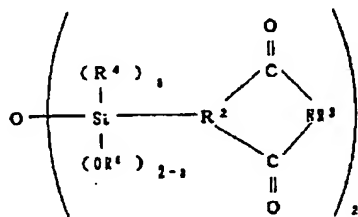
5. 次式：



フタルイミドである特許請求の範囲第5項記載の
シリル芳香族イミド。

11. N-メチル-4-ジメチルメトキシシリ
ルフタルイミドである特許請求の範囲第5項記載
のシリル芳香族イミド。

12. 次式：



〔式中の R^2 は三価の C (6-13) 芳香族有機基、 R^3 は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水素基から選ばれ、 R^4 は一価の C (1-14) 炭化水素基または中性基で置換された一価の C (1-14) 炭化水素基、そして a は 0-2 の値の整数である〕のイミドジシロキサン。

〔式中の R^2 は三価の C (6-13) 芳香族有機基、 R^3 は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水素基から選ばれ、 R^4 は一価の C (1-14) 炭化水素基または中性基で置換された一価の C (1-14) 炭化水素基、 R^5 はハロゲンまたは $-OR^4$ から選ばれる一価の基、そして a は 0 乃至 2 の値の整数である〕のシリル芳香族イミド。

6. 4-(ジメチルメトキシシリル)N-n
-ブチルフタルイミドである特許請求の範囲第5
項記載のシリル芳香族イミド。

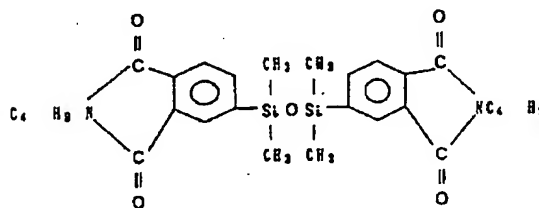
7. N-メチル-4-ジメトキシメチルシリル
フタルイミドである特許請求の範囲第5項記載の
シリル芳香族イミド。

8. N-メチル-4-トリメトキシシリルフルイミドである特許請求の範囲第5項記載のシリル芳香族イミド。

9. N-ブチル-4-クロロジメチルシリルフルイミドである特許請求の範囲第5項記載のシリル芳香族イミド。

10. N-メチル-4-ジクロロメチルシリル

13. 次式



であらわされる特許請求の範囲第12項記載のイミドジシロキサン。